

DIMINUIÇÃO DE H₂S NA GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL MEDIANTE ADIÇÃO DE DOLOMITA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

John Jairo Ramírez Behaine – jbehaine@logos.upb.edu.co

Universidad Pontificia Bolivariana, Centro de Investigaciones para el Desarrollo Integral, Grupo de Investigaciones Ambientales A.A. 56006-Medellín, Colombia.

Caio Glauco Sánchez – caio@fem.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos. Cx. P. 6088 - 13083-970 - Campinas, SP, Brasil.

Resumo. Carvão mineral brasileiro da jazida de Candiota/RS, foi gaseificado com ar em um reator de leito fluidizado atmosférico em escala de laboratório. Os ensaios experimentais realizados em um reator de 0,2 m de diâmetro interno permitiram, primeiro, avaliar o desempenho do gaseificador em função do fator de ar sem adição de partículas de dolomita, e segundo, estudar o efeito "in-situ" deste adsorvente na captura do sulfeto de hidrogênio (H₂S), contido no gás gerado. Sem adição de dolomita e na faixa de fator de ar entre 0,45 e 0,60, obteve-se um poder calorífico máximo de 2,2 MJ/Nm³ para o gás produzido, bem como uma eficiência a frio do gaseificador perto de 42%. Durante os ensaios com dolomita foi obtida uma redução máxima de 58% para o H₂S, utilizando-se razão molar Ca/S igual a 4. Trabalhos da literatura mostraram maior eficiência de remoção, ainda com menor razão Ca/S. Variações foram provavelmente causadas pelo baixo tempo de residência na interação gás-sólido adsorvente, no sistema de leito borbulhante utilizado.

Palavras-chave: Gaseificação, Carvão, Dessulfuração, Fluidização.

1. INTRODUÇÃO

Há aproximadamente uma década, com a implementação dos Ciclos Combinados de Gaseificação Integrada (IGCC), bem como com o desenvolvimento das células combustíveis e processos envolvendo síntese catalítica, surgiu o interesse dos pesquisadores na remoção de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Segundo Hüsnü *et al.* (1995) e Norman (1997), dentro das opções de tecnologia limpa do carvão, a gaseificação deste combustível em reator de leito fluidizado e o subsequente uso dos gases produzidos em turbinas a gás para gerar eletricidade, em combinação com um ciclo de vapor, parece ser uma das mais eficientes e promissoras no futuro. A diminuição de H₂S contido em gás de carvão a níveis suficientemente baixos em temperaturas acima de 500°C é reconhecida, atualmente, como de fundamental importância na obtenção de uma operação eficiente e econômica nestes sistemas. Na maioria das aplicações industriais, tenta-se reduzir o conteúdo de H₂S no gás desde aproximadamente

5000 ppm até menos que 50 ppm, tendo em conta por exemplo que a máxima concentração permissível não deverá exceder 500 ppm em sistemas IGCC, ou de 1 ppm, no caso extremo de aplicações em síntese catalítica e células combustíveis.

Nos últimos anos, muitos autores tem estudado a eficácia da utilização de adsorventes na redução do H_2S , gerado em gaseificadores de carvão mineral. Nestes trabalhos, os compostos a base de cálcio (calcário e dolomita) e vários óxidos metálicos, demonstraram serem os mais apropriados em condições de alta temperatura, sendo o primeiro grupo, preferido pela maior disponibilidade no mercado e pela boa relação custo/benefício. Nessa linha, Abbasian (1991) apresentou um estudo sobre a retenção de H_2S pelo calcário totalmente calcinado (CaO). O autor mostrou que, nas temperaturas de interesse para gaseificadores de leito fluidizado, a conversão do CaO a CaS é bastante rápida e quase completa. Embora seja conhecido que o calcário não calcinado apresenta baixa conversão a CaS , existem trabalhos argumentando que partículas $< 3 \mu m$ de diâmetro atingem conversões a CaS maiores que 60% a temperaturas entre 570 e 850°C. Em sistemas de gaseificação, segundo Leppälähti *et al.* (1991), o uso de calcário e dolomita, além de favorecer a decomposição do alcatrão gerado no processo, permite alcançar 90% na remoção de enxofre com uma razão molar Ca/S igual ou maior que 2.

De outro lado, Fenouil & Lynn (1995) realizaram uma pesquisa comparativa da eficiência de remoção do H_2S a partir de três adsorventes a base de cálcio: calcário, dolomita-calcário e dolomita. Estes adsorventes foram testados em um reator diferencial tubular sob gás simulado de carvão mineral. Os testes experimentais, sob condições de total calcinação dos adsorventes, foram realizados à pressão atmosférica e a uma temperatura aproximada de 915°C e empregando partículas de adsorvente com tamanho entre 417 e 1000 μm . Os autores afirmaram que a presença de $MgCO_3$ é essencial para atingir altas conversões de $CaCO_3$ a CaS em um tempo relativamente rápido. Assim mesmo, concluíram que é possível alcançar total conversão do $CaCO_3$ a CaS na presença de H_2S nos três adsorventes, com temperaturas levemente acima da temperatura da calcinação do $CaCO_3$ ($\approx 900^\circ C$). Para temperaturas abaixo da temperatura de calcinação do $CaCO_3$, o calcário e a dolomita-calcário não são adsorventes efetivos de H_2S . Portanto, estabeleceu-se que a dolomita é o único adsorvente que poderia ser totalmente sulfatado sob estas condições.

Como apoio às pesquisas feitas na área e devido ao alto nível de impureza da maioria dos carvões brasileiros, que de acordo com Turik & Furnaletto (1980) contribui para diminuir sua utilização, o presente trabalho teve como objetivo efetuar ensaios experimentais de gaseificação de carvão mineral de Candiota em um reator atmosférico de leito fluidizado, com o propósito de determinar a eficiência da adição de partículas de dolomita na remoção do H_2S gerado pelo processo. Mediante este estudo foram determinadas as condições mais apropriadas de operação do gaseificador em função do fator de ar, bem como do rendimento da remoção do poluente em relação à razão molar cálcio-enxofre (Ca/S). Os resultados obtidos foram analisados a fim de compará-los com dados extraídos da literatura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de gaseificação de carvão mineral e dessulfuração gasosa em leito fluidizado foram realizados com o equipamento experimental mostrado na Fig. 1. O protótipo de gaseificador em escala de laboratório foi desenvolvido, construído e montado pelo grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos (DETF), nas instalações da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

A seguir, apresenta-se uma descrição do equipamento experimental utilizado, bem como dos procedimentos e métodos desenvolvidos na pesquisa.

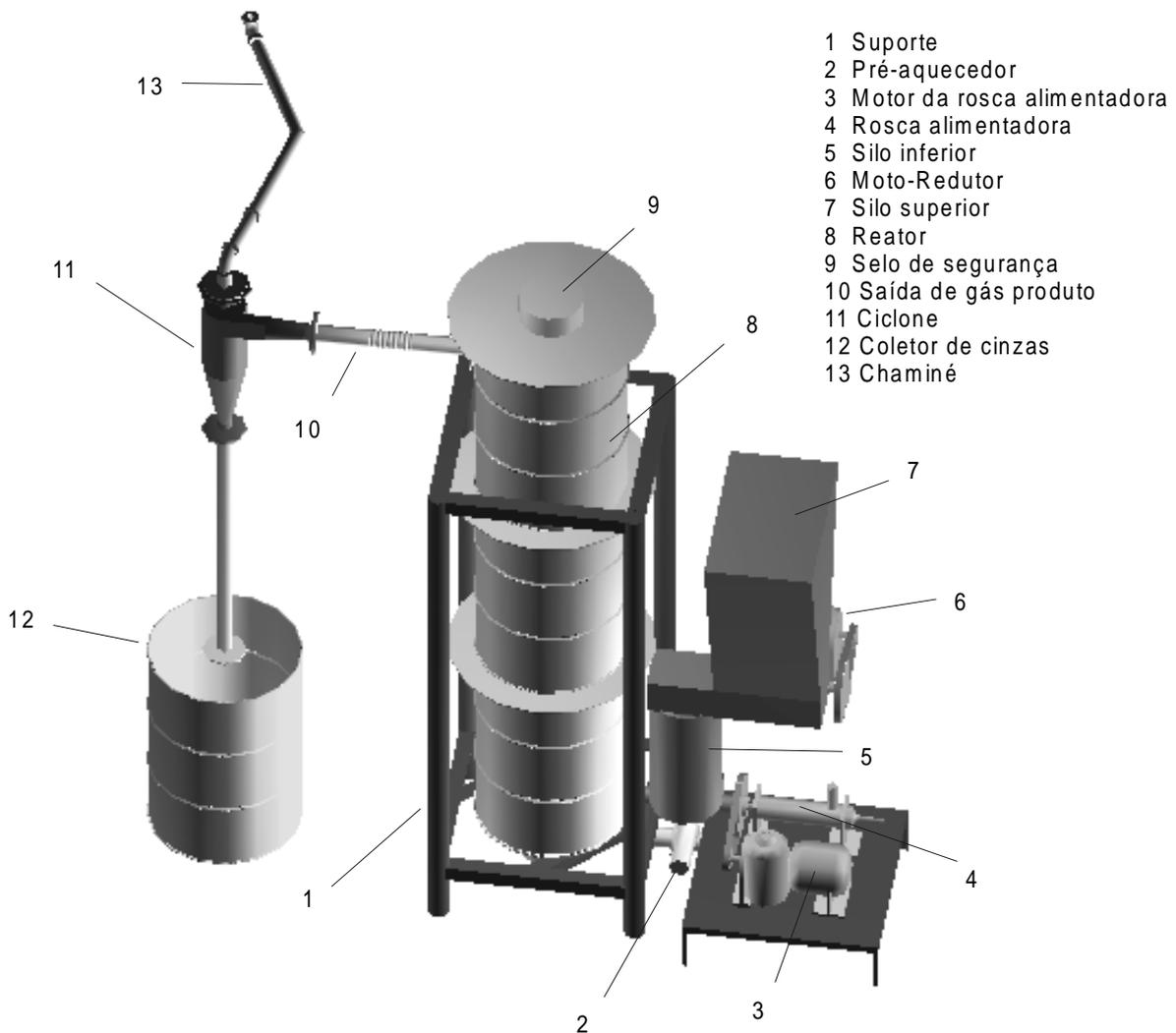


Figura 1. Sistema experimental de gaseificação.

2.1 Descrição do equipamento

O equipamento experimental consiste de um reator de 0,2 m de diâmetro interno, onde desenvolvem-se as reações exotérmicas e endotérmicas que dão origem ao gás de carvão. Possui um sistema pré-aquecedor operado com gás liquefeito de petróleo (GLP), através do qual fornece-se o calor necessário para iniciar o processo de gaseificação. Tal sistema é constituído por um dispositivo de ignição automática, que garante o funcionamento seguro do pré-aquecedor durante sua operação. Para a alimentação dos sólidos ao reator, utiliza-se um mecanismo de rosca sem-fim internamente refrigerada, a qual recebe carvão mineral por gravidade desde outra rosca similar, esta última, regulada por um moto-reductor com controle eletrônico de rotação.

O ar de fluidização, fornecido mediante um compressor tipo Roots, é transportado através de uma tubulação composta de válvulas reguladoras de pressão e de uma placa de orifício, para a quantificação da vazão de ar alimentada ao reator. O distribuidor de ar instalado é de tipo placa perfurada, construído com material resistente a altas temperaturas.

Uma vez que o gás de carvão sai do reator, realiza-se a separação dos finos elutriados mediante o uso de um ciclone, conectado pela sua parte inferior a um recipiente armazenador de partículas. Posteriormente, uma amostra de gás de carvão é coletada mediante uma bomba

de vácuo, transportando-a até um cromatógrafo de condutividade térmica para a análise da composição volumétrica, feita neste caso, com as colunas de detecção Porapak N e Peneira Molecular 5Å, junto com a coluna de referencia Cromosorb-101. Posteriormente, o efluente gasoso continua pela chaminé, atravessando um lavador de gases em contracorrente, com o qual removem-se partículas finas residuais. Finalmente, queima-se o gás em um *flare*, que funciona com GLP, garantindo-se a oxidação total dos compostos combustíveis presentes no gás gerado pelo processo.

Com o propósito de registrar e analisar os dados de temperatura ao longo do reator, bem como de estabelecer o regime em estado permanente, utilizou-se um conjunto de termopares tipo K, conectados a um sistema de aquisição de dados com 16 entradas y 16 saídas analógicas.

2.2 Métodos e procedimentos

O carvão mineral da jazida de Candiota (estado de Rio Grande do Sul) foi inicialmente triturado em um moinho de bolas e selecionado por tamanho na peneira N° 6 da série Tyler. A Tabela 1 resume o valor médio de algumas das variáveis estabelecidas na análise físico-química do carvão mineral, realizada através de procedimentos ASTM e instrumentos de leitura direta.

Tabela 1. Análise físico-química do carvão mineral de Candiota.

ANÁLISE	PARÂMETRO				
	Elementar (% massa)	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Nitrogênio
	33,61	3,38	7,28	0,46	1,85
Imediato (% massa)	Umidade	Voláteis	Carbono fixo	Cinzas	
	10,5	24,0	22,6	53,4	
Outros	Poder Calorífico	Massa específica aparente	Massa específica a granel	Diâmetro de partícula	
	11880 kJ/kg	1590 kg/m ³	875 kg/m ³	433 µm	

Utilizou-se dolomita totalmente calcinada, com 31 % de CaO e tamanho médio de partícula igual a 120 µm. Como material inerte do leito usou-se óxido de alumínio eletrofundido, com massa específica aparente de 2920 kg/m³ e diâmetro médio de partícula de 367 µm.

A calibração do sistema alimentador de sólidos foi realizada relacionando-se as revoluções da rosca doseificadora com a descarga de sólidos respectiva. Obteve-se uma equação linear com coeficiente de correlação igual a 0,998.

De outro lado, a calibração do cromatógrafo foi possível utilizando-se cilindros certificados, com concentrações conhecidas de H₂, CO, CH₄, CO₂, e H₂S. Os cromatogramas para a verificação destas composições foram construídos por um integrador de sinais, obtendo-se uma desvio máximo de ± 0,5% com relação às concentrações certificadas.

Utilizando-se somente carvão mineral, foram programados ensaios de gaseificação a diferentes fatores de ar (0,45, 0,53 e 0,60), bem como ensaios com mistura carvão-dolomita a razão molar Ca/S de 1, 2, 3 e 4, realizados na condição de maior eficiência a frio. A tabela 2 apresenta um resumo de alguns dos parâmetros experimentais.

O diagrama de fluxo para a execução dos ensaios experimentais de gaseificação e dessulfuração gasosa ilustra-se na Fig. 2.

Tabela 2. Condições operacionais na gaseificação do carvão mineral de Candiota.

PARÂMETRO	FATOR DE AR		
	0,45	0,53	0,60
$T_L, \text{ }^\circ\text{C}$	696	731	746
$U, \text{ m/s}$	0,71	0,74	0,75
$M_a, \text{ kg/h}$	29,20	29,35	29,33
$m_c, \text{ kg/h}$	15,24	12,88	11,47
$h_f, \text{ m}$	0,46	0,46	0,46

onde, T_L representa a temperatura do leito fluidizado; U , a velocidade superficial de fluidização; h_f , a profundidade do leito fixo, m_a e m_c , as descargas de ar e carvão fornecidas ao reator, respectivamente.

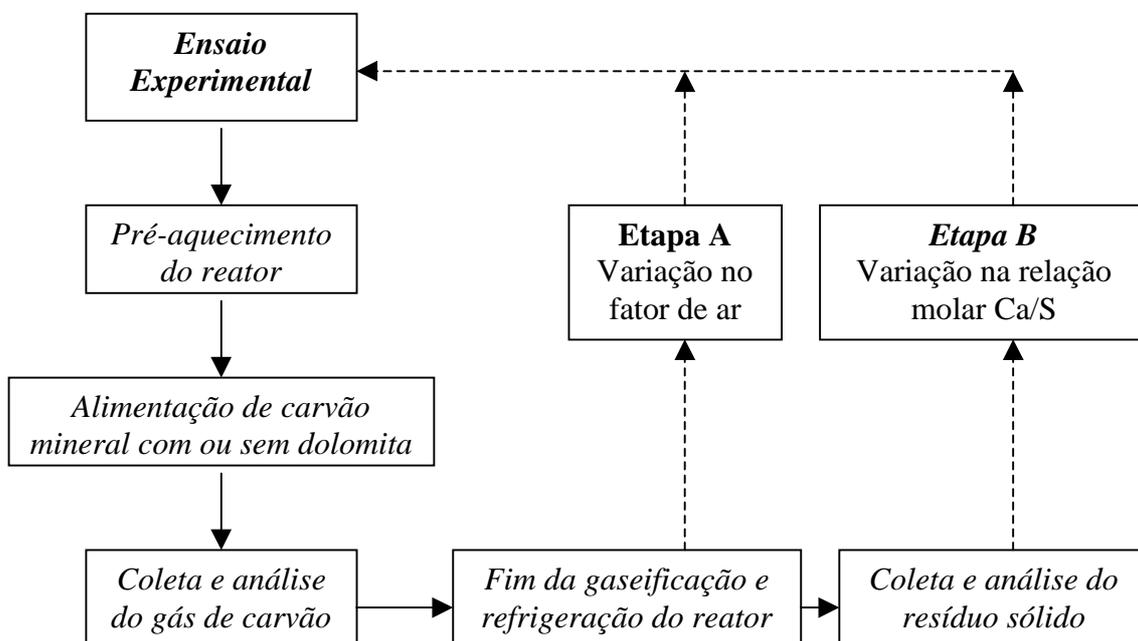


Figura 2. Diagrama de fluxo para a execução dos ensaios de gaseificação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 3 apresenta-se a composição volumétrica média (base seca) dos compostos combustíveis contidos no gás de carvão. Enquanto que a concentração de CO y CH₄ mostra um máximo em torno de um fator de ar igual a 0,52, o H₂ diminui gradualmente. Esta situação explica-se este fato pois quando o fator de ar é muito baixo para o tipo de carvão utilizado, a temperatura do leito fluidizado não consegue atingir um valor suficientemente alto para conseguir a total formação dos gases combustíveis na etapa de redução. Na situação oposta, com o incremento do fator de ar, no caso específico do CO, a maior concentração de oxigênio presente no reator provavelmente consome parte do monóxido de carbono formado, com taxa maior do que a reação de Boudouard e a reação carbono-água podem gerar mediante a elevação da temperatura do leito. O comportamento menos acentuado da concentração de CH₄ explica-se pela forte dependência da formação do metano com relação ao teor de matéria volátil contida no carvão, especialmente em processos desenvolvidos a baixa pressão ou atmosféricos.

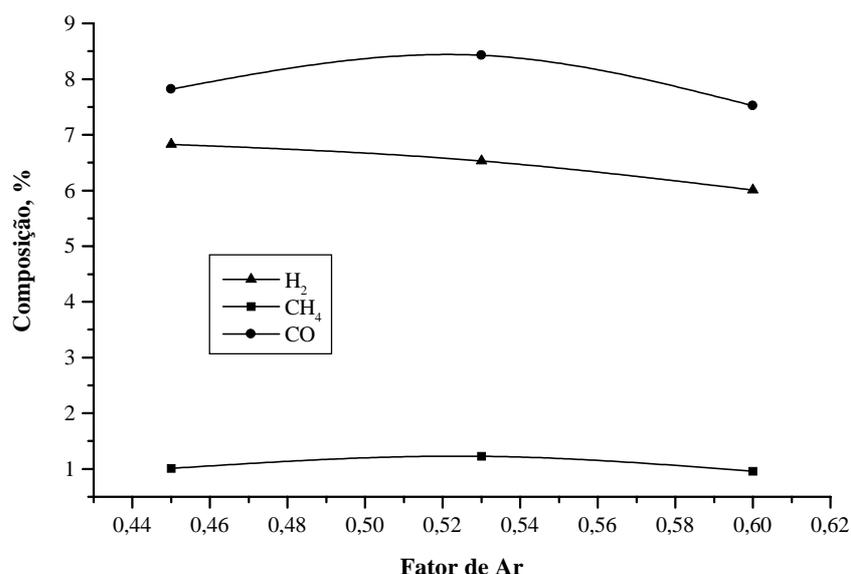


Figura 3. Composição média dos gases combustíveis em função do fator de ar.

Da literatura, Tomeczek *et al.* (1987) e Watkinson *et al.* (1983) desenvolveram suas pesquisas sob condições, apresentadas na tabela 3, mais ou menos similares ao do presente trabalho. A Fig. 4 ilustra a comparação dos resultados obtidos na concentração dos gases combustíveis.

Tabela 3. Condições operacionais dos trabalhos de Tomeczek *et al.* (1987) e Watkinson *et al.* (1983)

Autor	Tomeczek (1987):	Watkinson (1983):
Tipo de reator	Leito fluidizado atmosférico borbulhante	Leito fluidizado atmosférico borbulhante
Tipo de carvão	sub-betuminoso	sub-betuminoso
Temperatura do leito	800-950 °C	760°C
Fator de ar	0,35-0,40	0,35-0,40
Diâmetro das partículas	0,5 mm - 1,0 mm	1,0 mm - 1,4 mm

Observa-se que as concentrações obtidas pelos outros pesquisadores diferem em até 70%. No entanto, o valor da razão CO/H₂ apresenta um comportamento similar perto de 1.

De outro lado, mediante o traçado da curva de tendência mostrada na Fig. 5, a eficiência a frio do gaseificador apresenta um máximo de 42%, ponto no qual o poder calorífico do gás atinge aproximadamente 2,2 MJ/Nm³, e a concentração de H₂S, um valor de 795 ppm. Segundo a correlação apresentada por Watkinson (1983), para carvões sub-betuminosos, a eficiência a frio está ao redor de 50% para o caso de operação com fator de ar igual a 0,54. Tsuji & Uemaki (1994) reportaram eficiência a frio perto de 70%, utilizando fator de ar entre 0,3 e 0,5. No entanto, este resultado foi obtido a uma temperatura de 1000°C, pelo qual espera-se uma maior conversão de carbono, e portanto, uma elevação do poder calorífico do gás combustível devido à maior geração de CO.

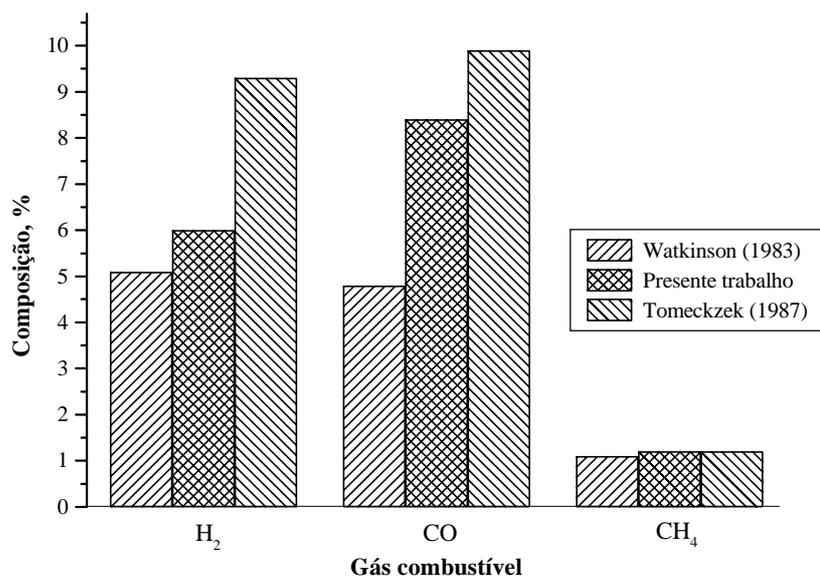


Figura 4. Comparação da composição média dos gases combustíveis com outros autores.

Os ensaios de dessulfuração foram feitos mantendo-se o fator de ar no valor de 0,53. Na Fig. 6 apresenta-se o comportamento do teor de H₂S no gás produzido, em função da razão molar cálcio/enxofre na mistura carvão-dolomita.

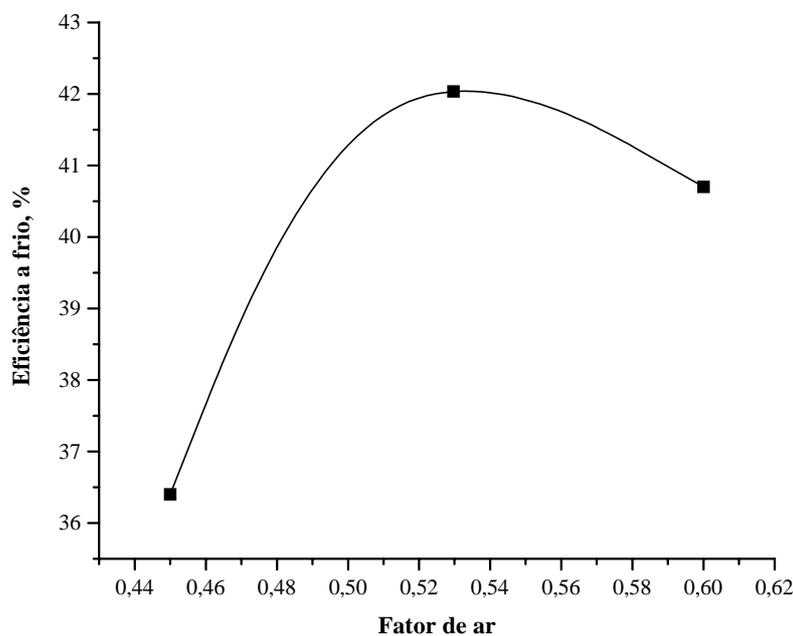


Figura 5. Eficiência a frio do gaseificador em função do fator de ar.

Observa-se que a concentração de H₂S no gás produzido diminui gradualmente com o aumento da razão molar Ca/S. Este comportamento era o esperado, pois ao aumentar-se a quantidade de cálcio, a retenção do enxofre incrementa-se pela existência de uma maior área superficial de contato entre as partículas de adsorvente e o gás.

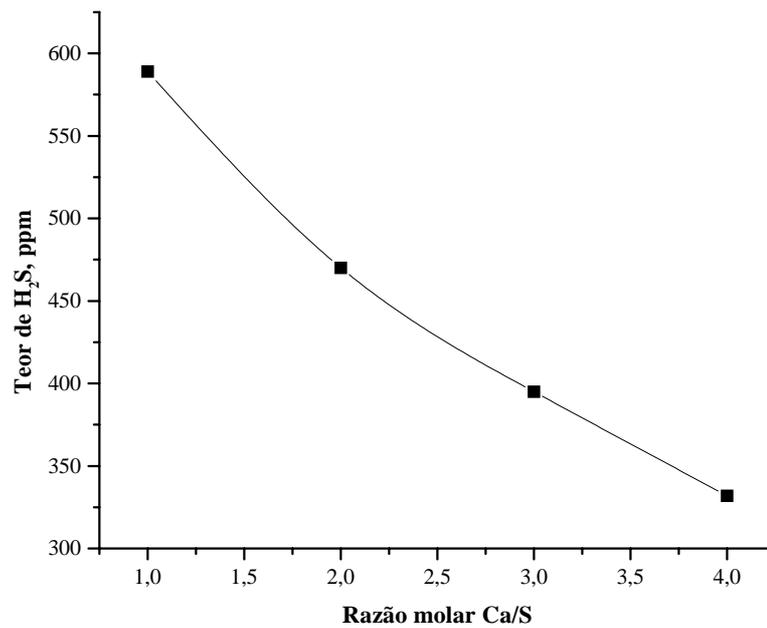


Figura 6. Teor de H₂S no gás produzido em função da razão molar cálcio-enxofre.

Na Fig. 7 apresenta-se a porcentagem de remoção de H₂S durante a adição de dolomita no leito fluidizado. O resultado indica que com uma razão molar Ca/S igual a 4, é possível obter uma eficiência de remoção próxima a 60%. Norman *et al.* (1997) obtiveram quase 90% de eficiência durante a eliminação de H₂S, utilizando-se uma razão molar Ca/S inferior a 2,5. O menor rendimento de dessulfuração alcançado no presente trabalho, com relação ao referido anteriormente, pode atribuir-se a tempos de residência gás-sólido mais curtos, dada a notável diferença nas velocidades de mínima fluidização das partículas de carvão e dolomita.

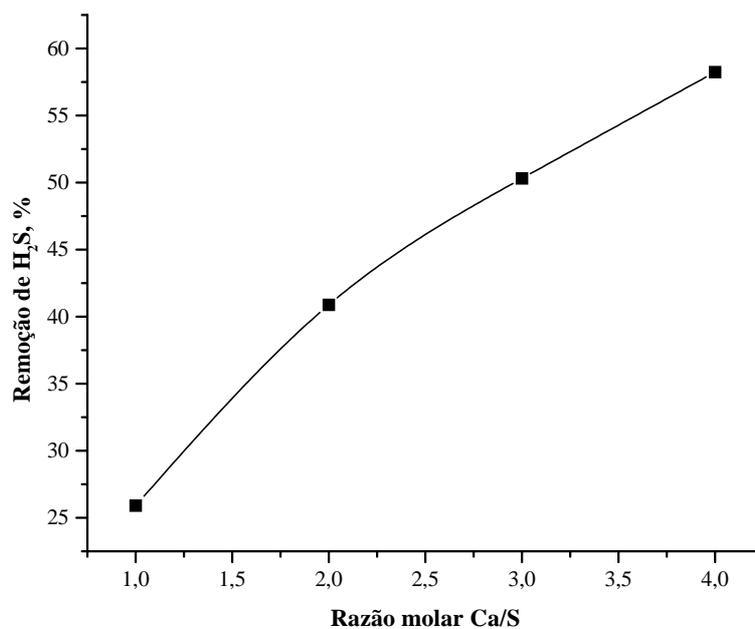


Figura 7. Rendimento de remoção de H₂S no gás produzido em função da razão molar cálcio-enxofre.

4. CONCLUSÕES

Mediante a gaseificação de carvão mineral brasileiro da jazida de Candiota em reator de leito fluidizado atmosférico, estabeleceu-se que para fatores de ar na faixa de 0,45 a 0,60, a eficiência a frio do gaseificador apresentou um valor máximo perto de 43%. Os resultados experimentais obtidos mostraram boa concordância com dados extraídos da literatura.

De outro lado, foi demonstrado que a adição de dolomita no reator representa uma alternativa tecnicamente viável para diminuir o teor de sulfeto de hidrogênio (H_2S), gerado durante a gaseificação de carvão mineral brasileiro sob condições de leito fluidizado. Neste sentido, o incremento progressivo na adição de adsorvente aumentou o rendimento de remoção do poluente até um valor próximo a 60%, quando fornecida a mistura carvão-dolomita com razão molar Ca/S igual a 4.

A eficiência de eliminação do poluente poderia ser incrementada aumentando-se o tempo de residência do sistema gás-sólido, no sistema de leito fluidizado borbulhante utilizado.

Agradecimentos

Os autores expressam os sinceros agradecimentos à Fundação para o Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)-SP/Brasil; à Universidade Estadual de Campinas-SP/Brasil; à Universidad Pontificia Bolivariana-Medellín/Colombia; à Companhia Rio Grandense de Mineração-RS/Brasil; e à Agencia Española de Cooperación Iberoamericana.

REFERÊNCIAS

- Abbasian, J., Rehmat, A. and Banerjee, D., 1991, Sulfation of partially sulfided calcium-based sorbents, *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 30, n. 8, pp. 1990-1994.
- Fenouil, L. and Lynn, S., 1995, Study of calcium-based sorbents for high-temperature H_2S removal. 3. Comparison of calcium-based sorbents for coal gas desulfurization, *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 34, n. 7, pp. 2343-2348.
- Hüsnü, A., Wakker, J., Gerritsen, A. and Van Den Berg, P., 1995, Removal of H_2S from fuel gases at high temperatures using $MnO/\gamma-Al_2O_3$, *Fuel*, vol. 74, n. 2, pp. 187-191.
- Leppälähti, J., Simell, P. and Kurkela, E., 1991, Catalytic conversion of nitrogen compounds in gasification gas, *Fuel Processing Technology*, vol. 29, pp. 43-56.
- Norman, J., Pourkashanian, M. and Williams, A., 1997, Modelling the formation and emission of environmentally unfriendly coal species in some gasification processes, *Fuel*, vol. 76, n. 13, pp. 1201-1216.
- Tomeczek, J., Kudzia, W., Gradon, B. and Remarczyk, L., 1987, The influence of geometrical factors and feedstock on gasification in a high temperature fluidized bed, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 65, pp. 785-790.
- Tsuji, T. & Uemaki, O., 1994, Coal gasification in a jet-spouted bed, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 72, n. 6, pp. 504-510.
- Turik, D. & Furlanetto, T., 1980, Geração de gás combustível de baixo poder calorífico, Carvão, *Informação e Pesquisa-CIENTEC*, vol. 3, n. 4, pp. 103-112.
- Watkinson, A., Cheng, G. and Prakash, C., 1983, Comparison of coal in fluidized and spouted beds, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 61, pp. 468-474.

Reduction of H₂S during the Mineral Coal Gasification Using the Dolomite Addition in a Fluidized Bed Reactor

Brazilian mineral coal from Candiota mine (Rio Grande do Sul State) was gasified with air in a atmospheric fluidized bed reactor at laboratory scale. Experimental essays carried out in a 0.2 m internal diameter reactor permitted both, to evaluate the gasifier operation at different air factors without dolomite particles addition, and to study the effect adsorbent on the capture hydrogen sulfide (H₂S), contained in the generated gas. Test were done with and without the use of dolomite. Without using dolomite, the maximum gas lower heating value was 2.2 MJ/Nm³ and the cold gas thermal efficiency was close to 43%, operating at an air factor between 0.45 and 0.60. During the experimental test with dolomite, a maximum reduction of 58% for H₂S was attained using a molar ratio of Ca/S equal to 4. Literature review showed higher capture efficiencies, even at lower molar ratio (Ca/S). Variances were probably caused by low residence times in the gas-solid interaction, considering the used bubble fluidization regime.

Key-words

Coal Gasification, Gaseous Desulfurization, Hydrogen Sulfide, Fluidized Bed.